

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

p. 41-44 = (4)

# Reinigung von ammoniumbelasteten Abwasserströmen

Kombinationsverfahren: Ammoniakstrippung/Katalytische Ammoniakoxidation

Dr. Ulrich Korherr, Dipl.-Ing. Armin Breithaupt, Dipl.-Ing. Achim Gulde, Dipl.-Ing. Martin Weigert, Reutlingen

Stark mit Ammonium belastete Abwasserströme fallen in einer Vielzahl von verschiedenen Entstehungsbereichen an. Diese müssen, abwasser-spezifisch und in Abhängigkeit von den speziellen Reinigungsanforderungen, durch biologische oder physikalisch-chemische Verfahren behandelt werden.

**D**eponiesickerwasser kann durch die Beladung mit einer breiten Palette von Schadstoffen zu einer Verunreinigung des Grundwassers führen. Dieses muß deshalb vor dem Einleiten in kommunale Kläranlagen verfahrenstechnisch vorgereinigt werden. Bei den derzeit favorisierten Behandlungskonzepten schließt sich an die primären Reinigungsschritte zur Entfernung der unerwünschten Wasserinhaltsstoffe, wie z. B. Umkehrosmose und Verdampfung, eines der Reinigungsverfahren zur Stickstoffeliminierung an. Die ammoniumhaltigen Teilströme in derartigen Sickerwasserbehandlungsanlagen weisen Konzentrationen von 10 bis 20 g/l auf.

Weitere mit ammoniumbelastete Abwässer fallen vor allem in folgenden Bereichen an:

In Tierkörperbeseitigungsanlagen (TBA) entstehen nach der Eindampfung Brüden-

kondensate. Diese Abwässer weisen in der Regel ebenfalls relativ hohe Ammoniumkonzentrationen auf (ca. 1 bis 2 g/l).

Bei verschiedenen Industrieprozessen, so z. B. bei der Produktion von stickstoffhaltigen Pflanzenschutzmitteln, bei Kraftwerksabwässern, bei der Metallhärtung und bei der Düngemittelproduktion.

Bei der Massentierhaltung in der Gülle mit Konzentrationen > 1 g/l.

Bei der kommunalen Abwasserreinigung im Rahmen der Schlammmentwässerung mit Konzentrationen häufig in Bereichen von 0,5 bis 5 g/l.

Bei der Grundwassersanierung im Einzugsbereich von ehemaligen Gaswerkstandorten und metallverarbeitenden Betrieben. Hierbei fallen in der Regel größere Wassermengen mit relativ geringer Konzentration (0,1 g/l), aber häufig nicht zu vernachlässigenden Ammoniumfrachten an.

## Stripstufe

Für die große Klasse der flüchtigen organischen und anorganischen, im Wasser physikalisch gelösten Verbindungen ist es ein bewährtes Verfahren, diese Schadstoffe durch Gegenstromentgasung (sog. Strippen) mit Luft oder Dampf aus dem Wasser auszutreiben. Dies erfolgt durch Verrieselung des Wassers in einer Füllkörperkolonne und Durchströmung der Kolonne von unten mit dem Stripmedium (Abbildung 1).

Nach Maßgabe des Henryschen Verteilungskoeffizienten

$$He = \frac{P_i}{X_i}$$

stellen sich entsprechend dem Wasser-/Luftverhältnis örtliche Gleichgewichte zwischen der Schadstoffkonzentration in der Flüssigphase (Molenbruch  $X_i$ ) und in der Gasphase (Partialdruck  $P_i$ ) ein. Auf diese Weise wird abhängig von Kolonnenhöhe und Füllkörpergestaltung ein weitgehender Übergang von der Flüssig- in die Gasphase erreicht.

Bei Stoffen mit großen Henry-Koeffizienten kann dann bereits bei kleinen Verhältnissen von Luft- zu Wasservolumenstrom eine niedrige Reinwasserkonzentration erreicht werden. Bei Stoffen mit klei-

nem Henry-Koeffizienten, wie z. B. Ammoniak, muß deshalb der Henry-Koeffizient durch Anhebung der Wassertemperatur erhöht werden oder es müssen extrem große Luft-Wasserverhältnisse eingestellt werden, um akzeptable Reinigungsleistungen zu erzielen.

Um die Ammoniumstrippung effizient zu gestalten, werden deshalb in der Regel folgende Voraussetzungen geschaffen:

1. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Henrykoeffizienten wird die Desorption erst bei Temperaturen ab ca. 50 °C betrieben.

2. Das Ammoniak muß gemäß des Gleichgewichts  $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$  durch Alkalisierung annähernd quantitativ freigesetzt werden.

Die Abhängigkeit des freien Ammoniaks vom pH-Wert und der Temperatur ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die Beseitigung der Schadstoffe aus dem Stripmedium konnte bisher häufig nicht in zufriedenstellender Weise erreicht werden. Für Ammoniak bieten sich vor allem folgende Möglichkeiten an (Abbildung 3):

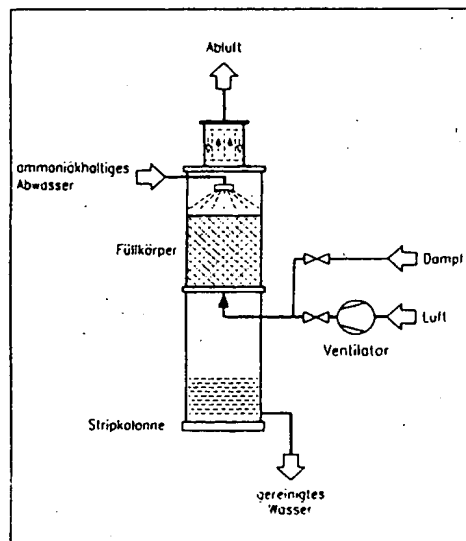
- saure Wäsche mit dem Reststoff  $(NH_4)_2SO_4$ ,
- Produktion von Ammoniakwasser in einer Rektifikationskolonne,
- Behandlung der Abluft mittels Biofilter
- und schließlich das von der Firma Siemens entwickelte Verfahren, bei dem Ammoniak katalytisch zu Stickstoff oxidiert wird. Die Firma Prantner GmbH ist Lizenznehmer für dieses Verfahren.

## Katalytische Reinigung der Stripluft

Bei diesem Abluftreinigungsverfahren wird die aus der Stripkolonne austretende ammoniak- und wasserhaltige Luft in einem Luft-Luft-Wärmetauscher vorgewärmt,

## Keywords

- Abwasser
- Ammonium
- Ammoniakstrippung
- Katalytische Ammoniakoxidation



bei Bedarf mit dem Anfahrrhitzer nachheizt und auf die notwendige Reaktoreintrittstemperatur (ca. 300 bis 400 °C) gebracht. Im katalytischen Reaktor werden die Schadstoffe gemäß der Reaktion:  
 $2 \text{NH}_3 + 1,5 \text{O}_2 \Rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 zu den umweltneutralen Produkten Stickstoff und Wasser umgesetzt.

Bei der Ammoniakoxidation wird Energie frei (ca. 13 %/g m<sup>3</sup>), die ab einer bestimmten Ammoniumkonzentration ausreicht, je nach Wärmetauscherwirkungsgrad, die Anlage ohne Zufuhr von Heizenergie des Anfahrrhitzers zu betreiben (autotherme Betriebsweise).

Der autotherme Betrieb ist z. B. bei einem Wärmetauscher mit 75 % Wärmerückgewinnungsziffer ab einer Ammoniumkonzentration im zu behandelnden Abwasser von ca. 2 bis 3 g/l zu realisieren. Die bei diesem Fall auftretende Temperaturdifferenz zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang (Wärmetönung) beträgt dann ca. 80 °C.

Bei der Auswahl des Katalysators muß vor allem beachtet werden, daß die erwünschte Ammoniakoxidation zu elementarem Stickstoff in Konkurrenz zur Stickoxid-Bildung (Abbildung 4) steht und zudem bei Betrieb unter bestimmten Randbedingungen eine, allerdings reversible, Blockade der aktiven Zentren des Katalysators durch Wasserdampf erfolgen kann. Bei genauer Kenntnis dieser Zusammenhänge sind diese unerwünschten Konkurrenzeffekte zur Stickstoffbildung jedoch sicher zu unterdrücken und stellen kein Problem dar.

## Anwendungen

Um die Möglichkeiten des Verfahrens zu erproben und Betriebsdaten zu erhalten, wurden zunächst in den 80er Jahren Versuche durchgeführt. An verschiedenen Versuchsanlagen wurden in weiten Bereichen Verfahrensparameter und Anlagenfahrweise variiert um wesentliche Betriebsdaten für die Anlagenkonzeption zu erhalten. Den prinzipiellen Aufbau einer Stickstoffausschleusungsanlage mit dem Kombinationsverfahren Ammoniakstrippung/Katalytische Oxidation zeigt Abbildung 5.

Die erste technische Anlage, gemäß dem dargestellten Verfahren mit Desorption und anschließender katalytischer Oxidation des freigesetzten Ammoniaks, wurde zur Behandlung der Abwässer aus einer Dampferzeugerabschlammung gebaut.

In Abbildung 6 ist eine Übersicht über die wichtigsten Auslegungsdaten der 1988 in Betrieb genommenen Anlage dargestellt. Die Stripkolonne und der Reaktor sind in diesem Fall in Edelstahl ausgeführt. Die tatsächlichen Reinwasserwerte liegen während des Betriebs bei 1 bis 4 mg/l,

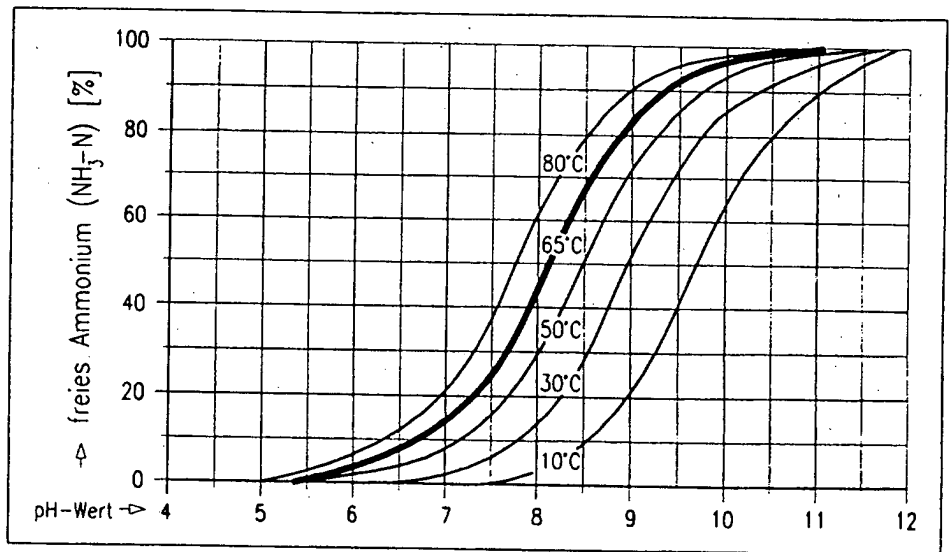


Abb. 2: Ammoniak-Ammonium-Gleichgewicht

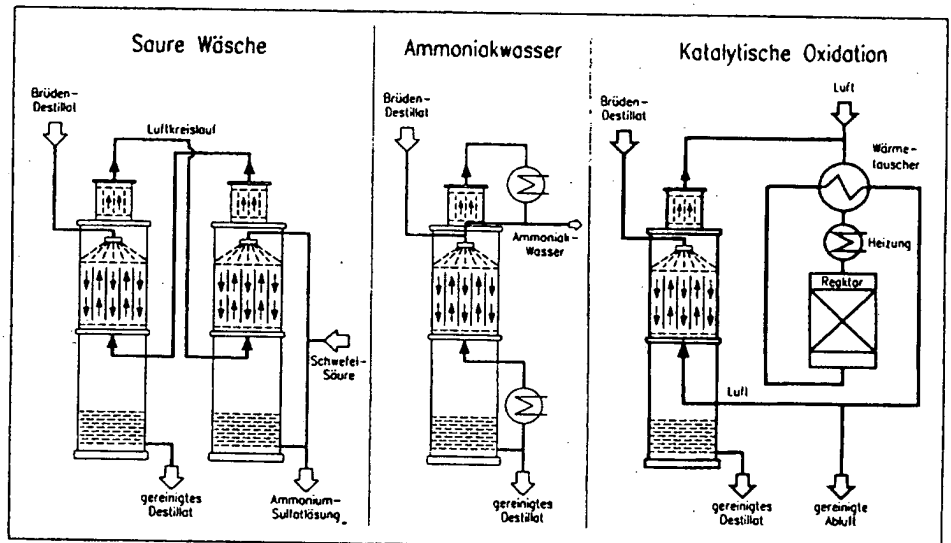


Abb. 3: Varianten zur Stickstoffausschleusung

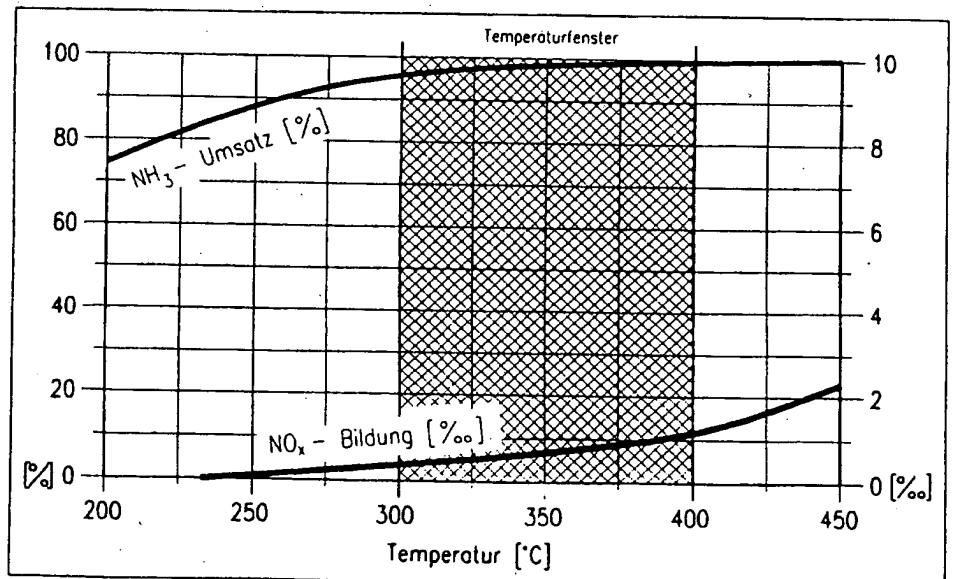


Abb. 4: Ammoniakumsatz/Stickoxidbildung

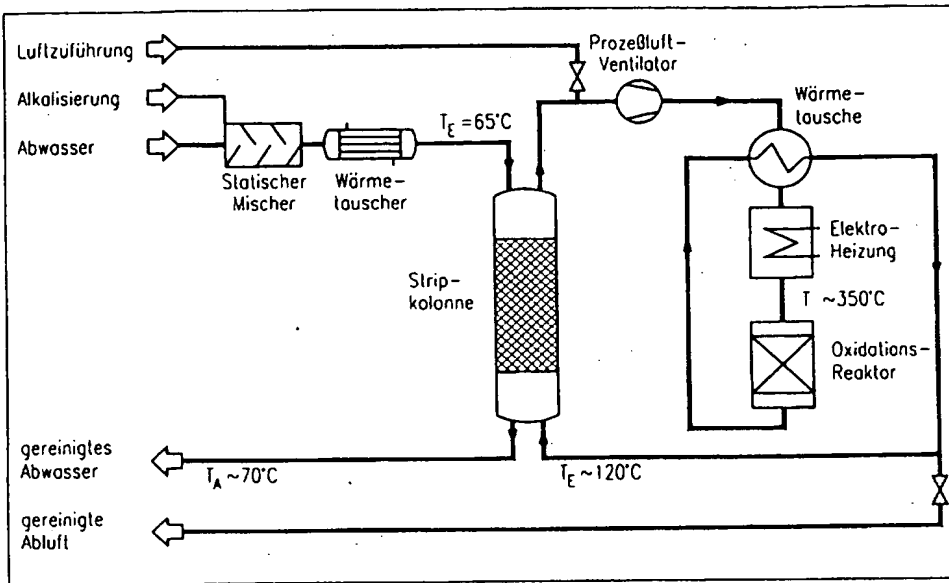


Abb. 5: Verfahrensprinzip Stickstoffausschleusung

<b>Wasserseitiger Teil</b>	
Volumenstrom:	0,36 m³/h
Maximale Ammoniumfracht:	0,3 kg/h
Ammoniumkonzentration:	800 mg/l
Geforderter Ablaufwert:	10 mg/l
Tatsächliche Ablaufwerte:	1–4 mg/l
Maximal notwendiger Wirkungsgrad:	99 %
Eingestellter pH-Wert:	12,8
Strip-temperatur:	65 °C
<b>Luftseitiger Teil</b>	
Umluftstrom:	240 m³/h
Luft-Wasser-Verhältnis:	ca. 1:666
Maximale Katalysatoreingangskonzentration:	1200 mg/m³
Geforderte Katalysatorausgangskonzentration:	< 30 mg/m³
Tatsächliche Katalysatorausgangskonzentration:	10–20 mg/m³
Maximal notwendiger Wirkungsgrad:	99 %

Abb. 6: Die wichtigsten Auslegungsdaten einer Anlage zur Behandlung der Abwässer aus einer Dampferzeugerabschlammung

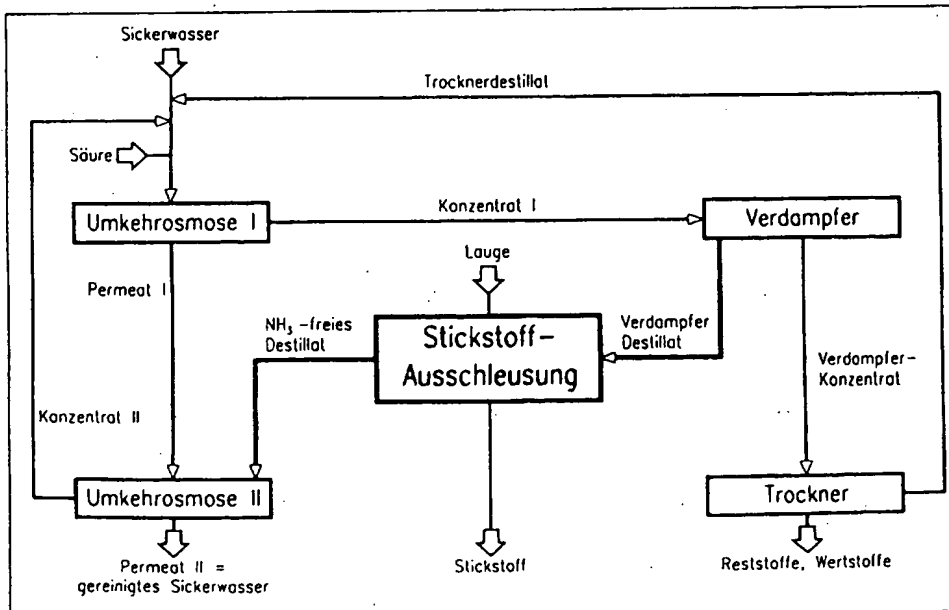


Abb. 7: Einbindung der Stickstoffausschleusung in die Sickerwasseraufbereitung

d. h.: noch einmal deutlich unter den Auslegungsdaten. Der Reinigungsgrad von > 99 % sowohl des Wassers als auch der Stripluft war nach den Ergebnissen der Pilotversuche nicht ungewöhnlich hoch.

Deponiesickerwässer enthalten eine Vielzahl von Schadstoffen. Es ist leicht einsichtig, daß für die Reinigung dieser Wässer eine Kombination verschiedener Techniken notwendig ist. Eine mögliche Verfahrenskombination zeigt Abbildung 7. Dabei wird die Strippung zur Ausschleusung hoher Ammoniakkonzentrationen aus dem Verdampferdestillat eingesetzt. Das ammoniumfreie Destillat wird anschließend der Umkehrosmosestufe II zugeleitet.

Derzeit werden zwei Deponiesickerwasserreinigungsanlagen mit dem vorgestellten Verfahren in Betrieb genommen. Eine dritte Anlage ist seit 1994 in Betrieb. Die Anlagen sind für einen Durchsatz von ca. 0,5 bis 1,5 m³/h ausgelegt.

Abbildung 8 zeigt das Verfahrensflißbild einer derartigen Anlage.

Das hoch mit Ammonium belastete Brüdenkondensat aus der Verdampfung wird der Stickstoffausschleusung zugeführt. Hier wird es zunächst zur Vergleichmäßigung in einen Pufferbehälter eingespeist. Im Anschluß wird mit Natronlauge alkalisiert, auf die gewünschte Strip-temperatur abgekühlt und in der Stripkolonne entgast. Die wasser- und luftseitigen Reinigungsleistungen liegen jeweils über 99 %, so daß die geforderten Grenzwerte leicht einzuhalten sind.

Um den Nachweis zu erbringen, daß das Verfahren auch auf Brüdenabwässer einer Tierkörperbeseitigungsanstalt anzuwenden ist, wurden 1992 bei einer TBA Pilotversuche durchgeführt. Nach den Vorversuchen wurde 1994 die technische Abwasserreinigungsanlage in Betrieb genommen. Es zeigte sich schnell, daß auch bei diesem Abwassertyp die wasser- und luftseitigen Grenzwerte weit unterschritten werden. Derzeit wird die Anlage mit einer Entschwefelung nachgerüstet.

## Zusammenfassung

Aufgrund der robusten Verfahrenstechnik sowohl bei dem bewährten Verfahren der Ammoniumstrippung als auch bei der, in einer Vielzahl von Anwendungsfällen erprobten, katalytischen Reinigungsstufe, war zu erwarten, daß sich die Stickstoffausschleusung nach dem dargestellten Kombinationsverfahren als zuverlässiges Verfahren erweist.

Längere Betriebserfahrungen liegen bisher bei einer seit 1988 in einem Kraftwerk laufende Anlage vor. Die variabel einstellbaren Arbeitstemperaturen, pH-Werte, Luftgeschwindigkeiten und Wasserdampfgehalte, mit den scharf berechenbaren Folgen auf den gewünschten

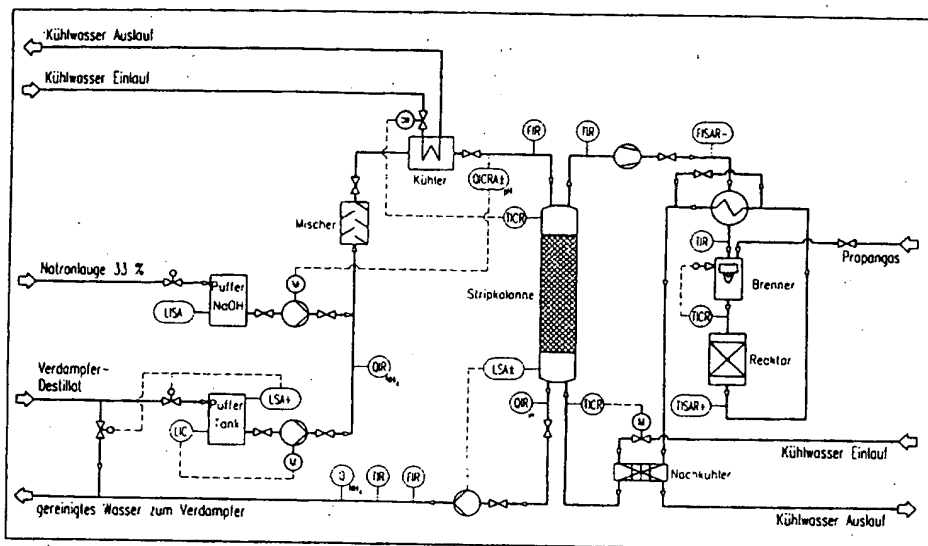


Abb. 8: Verfahrensschema zur Stickstoffausschleusung aus Deponiesickerwasser

Abwasser- und Abluftwert, sind als Vorteile hervorzuheben.

Die Anlagen können, je nach Steuerungsaufwand, weitestgehend automatisch betrieben oder auch in einfacherer Ausführung mehr zur manuellen Betriebsweise konzipiert werden. Bei den Betriebskosten wirken sich die hohen Katalysator-

standzeiten, die entfallende Rückstandsentsorgung, der relativ geringe Energiebedarf und Wartungsaufwand günstig aus.

Eine genaue Bestimmung der Betriebskosten läßt sich immer nur für den speziellen Fall anstellen. Aus diesem Grund variieren die Betriebskosten in einem re-

lativ weiten Bereich von ca 1,00 bis 10,00 DM/m<sup>3</sup>. In diesen Kosten ist der Aufwand für die Alkalisierung des Wassers mit Natronlauge enthalten, der bei bestimmten Abwässern den wesentlichen Anteil der Kosten ausmacht, bei anderen aber von untergeordneter Bedeutung ist.

#### Literatur

- E. Knappenberger, K. H. Walter, E. Friebe: Chemie im Kraftwerk 1989.  
 Beitrag d. Fa. Prantner Verfahrenstechnik in Sickerwasserreinigung, Stand d. Technik, zukünftige Entwicklungen, Enviro Consult GmbH, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH 1993/1994.  
 W. Gajewski, U. Korherr, Katalytische Oxidation zur Behandlung von Deponiesickerwasser und Industrieabwasser, Entsorgungs-Praxis, April 1993  
 W. Gajewski, A. Gulde, U. Korherr, G. Metzner, NH<sub>3</sub>-Eliminierung aus Abwässern einer Tierkörperbeseitigung, Korrespondenz Abwasser, April 1993.  
 U. Korherr, Ammoniumelimination aus hochbelasteten Prozeßabwässern und Möglichkeiten zur Ammoniakrückgewinnung, Tagungsband Haus der Technik Essen, 1994.  
 Ulrich Korherr, Armin Breithaupt, Achim Gulde und Martin Weigert, Catalytic Solution for the Elimination of Ammonia (Nitrogen outward transfer), Odours and VOC's Journal, Special issue ISSN 105-576, Tagungsband Interchimies Paris, Dezember 1995.

EP

## Vergärung von Bioabfall und Gülle: Das Ende des Geruchsproblems. Der Anfang wirtschaftlicher Bioabfallbehandlung.

Offene Kompostierung und herkömmliche Gülleverarbeitung haben vor allem ein Problem: Geruchsemissionen. Der bessere Weg ist daher die anaerobe Behandlung (Vergärung) organischer Stoffe in geschlossenen Reaktoren. Dabei entsteht energiereiches Biogas, dessen Nutzung den Betrieb wirtschaftlich macht.

Haase Energietechnik realisiert Anaerobanlagen für trockene und nasse Inputmaterialien.

**Trockenvergärung:** Das ATF-Verfahren (Anaerobe Trocken-Fermentation) verarbeitet Bioabfälle mit hohen Feststoffgehalten (30-50% TS) zu Kompost und Biogas. Die Anlagen sind energieautark.

**Naßvergärung:** Die anaerobe Naß-Fermentation ist geeignet für nasse organische Abfälle, die zu hochwertigem Flüssigdünger und Biogas vergoren werden.

#### Die Vorteile:

- keine Geruchsemissionen
- geringer Platzbedarf
- wirtschaftlich durch Biogasnutzung
- Hygienisierung

In der ATF-Anlage Bergedorf werden trockene Bioabfälle aus der getrennten Sammlung zu Kompost und Biogas verarbeitet.

Informationen anfordern!

**HAASE**

Haase Energietechnik GmbH  
 24531 Neumünster  
 Gadelander Straße 172/ep  
 Telefon (04321) 878-0  
 Fax 878 29

Besuchen Sie uns auf der  
**IFAT96**  
 Freigelände B79

(links) Biogas-Anlage Gröden:  
 Aus 110.000 Tonnen Gülle und  
 Bioabfall p.a. entstehen täglich  
 10.000 m<sup>3</sup> Biogas.